



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 197 06 574 A 1

⑮ Int. Cl. 6.

D 21 H 19/56

D 21 H 19/38

B 41 M 5/40

DE 197 06 574 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 06 574.0

⑯ Anmeldetag: 20. 2. 97

⑯ Offenlegungstag: 27. 8. 98

⑯ Anmelder:

Stora Publication Paper AG, 40545 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Bucerius, Hans Jürgen, 33818 Leopoldshöhe, DE;
Pfeifer, Peter, 33818 Leopoldshöhe, DE; Bergmann,
Werner, Dr., 41379 Brüggen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 195 37 427 C1
WO 95 05 505 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgebrachten Beschichtung, seine Herstellung und Verwendung

⑯ Ein Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die eine Pigmentmischung aus 50 bis 85 Gewichtsteilen Talcum und aus 15 bis 50 Gewichtsteilen calciniertem Kaolin umfaßt, enthält eine Bindemittelmischung, die, bezogen auf 100 Gewichtsteile Pigment, 7 bis 20 Gewichtsteile Latex und 11 bis 30 Gewichtsteile Stärkeether enthält.

DE 197 06 574 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgebrachten Beschichtung, die aus einer Talcum enthaltenden Pigmentmischung, Latex, Stärkeether sowie in an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist.

Des Weiteren betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Papiers und seine Verwendung.

Aus der DE-40 29 491 A1 ist ein im Gußstreichverfahren beschichtetes Papier bekannt, bei dem ein filmbildendes Kunstharzbindemittel eingesetzt wird und auf den Einsatz mineralischen Pigmentes verzichtet werden kann. Für die Beschichtung wird lediglich ein max. Anteil an mineralischem Pigment von 5 Gew.-% zugelassen.

Die EP-A-0 582 466 beschreibt ein für den Tintenstrahldruck entwickeltes Aufzeichnungspapier, dessen Aufzeichnungsschicht mind. 40 Gew.-%, vorzugsweise 47 bis 80 Gew.-%, Pigment enthält. Das einzusetzende Pigment soll eine spez. Oberfläche von 40 bis 600 m²/g aufweisen und kann beispielsweise aus feinem Siliziumdioxid oder einem Calciumcarbonat-/Siliziumdioxidkomplex bestehen, der zu einer besonders glänzenden Oberfläche führt. Das Bindemittel soll in einer Menge von max. 60 Gew.-% und vorzugsweise in einer Menge zwischen 20 und 55 Gew.-% in der Aufzeichnungsschicht vorliegen. Als Bindemittel kommen neben Stärke noch Kasein, PVAL, Carboxymethylzellulose, Butadien/Styrol-Latex und Vinylacetatemulsionen in Betracht. Als Streichverfahren wird das Gußstreichverfahren beschrieben, wobei die in den Beispielen der Schrift beschriebene Gelierungsmethode bevorzugt wird. Nachteilig sind die hohen Kosten der synthetischen Pigmente.

Ein gestrichenes Papier mit einer schwach glänzenden Oberfläche wird in der US-A-3,844,819 offenbart. Nach der angegebenen TAPPI-Methode soll der Glanzwert im Bereich von 15 bis 30 liegen, während ein Wert von > 30 einem hochglänzenden, in üblicher Weise superkalandrierten, Illustrationsdruckpapier entspricht. Die eingesetzte Pigmentmischung besteht im wesentlichen aus einem Kaolin, bei dem mind. 75 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser < 2 µm aufweisen und keine Teilchen größer als 100 µm sind sowie einem Calciumcarbonatpigment, das durch Mühung aus natürlich vorkommender Kreide erzeugt wird und das in einem Anteil von 40 bis 75 Gew.-% der Pigmentmischung vorliegt. Unter den nach jener Schrift einzusetzenden Bindemitteln werden neben einer Vielzahl von Latices auch Zellulosedervative, Stärken und Stärkederivate aufgezählt. Die Herstellung des Papiers erfolgt durch einen konventionellen Streichprozeß, anschließende Trocknung und eine leichte Satinage.

Aus der DE-A-38 41 199 ist ein Druckpapier bekannt, das zur Lösung der Aufgabe dient, ein mattgestrichenes Papier für den Tief- und Offsetdruck zur Verfügung zu stellen, das gegenüber der bei der Weiterverarbeitung und Verwendung der fertigen Druckerzeugnisse auftretenden Druckbelastung und Reibung eine verbesserte Scheuerfestigkeit aufweist. Dazu wird gemäß dieser Schrift vorgeschlagen, dem als mineralisches Pigment Calciumcarbonat enthaltenden Strich unverkleisterte Stärkekörnchen in einer Menge von 10 bis 65%, bezogen auf seinen Gesamtstoffgehalt, zuzusetzen. Als Bindemittel werden Kunststofflatices und verkleisterte Stärke genannt, die in einer Menge von 5 bis 14, vorzugsweise < 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Streichmasse, zugesetzt werden. Beispielsweise offenbart der Streichmassenauftrag mittels Streichmesser, Trocknung

und anschließender Satinage.

Glanzmessungen nach Lehmann bei einem Winkel von 75° ergeben nach Satinage Werte bis zu 38%. Die Anwendung des Gußstreichverfahrens mit den in dieser Schrift angegebenen Rezepturen ist nicht möglich, weil die Stärkekörnchen bei der Kontaktierung mit dem erhitzen Hochglanzzylinder verkleistern würden. Hinweise zur Herstellung eines im Thermoumdruck zu bedruckenden Papiers finden sich in dieser Schrift nicht.

10 Die JP-A-60 225 791 betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, bei dem die Aufzeichnungsschicht zur Vermeidung einer unerwünschten Vergrauung neben Farbstoffvorläufern und Farbakzeptoren als Bindemittel Alkyl- oder Hydroxyalkylstärke enthält.

15 Die WO 95/05 505 betrifft ein gußgestrichenes Papier, das eine aus 10 bis 14 Gew.-Teilen Latex und 6 bis 10 Gew.-Teilen Stärkeether bestehende Bindemittelmischung enthält. Als Pigment kommt eine aus 70 bis 100 Gcw.-Teilen Streichkaolin und/oder Talcum bestehende Mischung zum Einsatz, der ggf. noch bis zu 30 Gew.-Teile gefälltes Calciumcarbonat, Satinweiß, Aluminiumhydroxid, Titandioxid oder eine Mischung dieser Pigmente zugesetzt werden kann. Das bekannte Papier soll u. a. über eine verbesserte Haftung von im Flexodruck aufgebrachten Druckfarben verfügen und die Beschichtung soll eine hohe Haftfestigkeit auf dem Beschichtungsträger aufweisen. Die hochglänzenden Beschichtungen weisen bei der Glanzmessung nach Gardener bei einem Winkel von 20° Werte von 58 bis 68% auf.

Von diesem Stand der Technik geht die vorliegende Erfindung aus, deren Ziel darin besteht, ein Papier mit hoher Glätte, jedoch mit vergleichsweise matter, d. h. schwach glänzender Oberfläche, zur Verfügung zu stellen. Das Papier soll über eine gute Druckfarbenannahme, insbesondere im Thermotransferdruck, verfügen, so daß es mit hoher Genauigkeit bedruckbar ist und bei der Bilderfassung mittels Bildabtastgeräten eine verringerte Fehlerquote aufweist. Da die Verarbeitung des Papiers zu mit sog. Barcodes bedruckten Etiketten vorgesehen ist, die z. B. bei der Preisauszeichnung von verpackten Lebensmitteln eingesetzt werden, ist auch eine befriedigende Festigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Nässe erwünscht.

Zur Lösung der vorstehenden Aufgabe sieht die Erfindung bei einem Papier entsprechend dem Gattungsbegriff von Patentanspruch 1 die Kombination der im Kennzeichen angegebenen Merkmale vor.

Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Papiers sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 angegeben. Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Papiers wird durch den Patentanspruch 13 und eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens durch den Patentanspruch 14 beschrieben. Die erfindungsgemäß vorgesehene Verwendung des Papiers ist in den Patentansprüchen 15 und 16 angegeben.

Für die vorliegende Erfindung hat sich ein Talcum als geeignet erwiesen, das über folgende Korngrößenverteilung verfügt:

< 20 µm 100%
< 15 µm 96%
< 10 µm 86%
60 < 5 µm 53%
< 2 µm 21%

Ein geeignetes, calciniertes Kaolin weist vorzugsweise eine durchschnittliche Korngröße < 0,8 µm auf, wobei 86 bis 90 Gew.-% < 2 µm sind.

65 Eine geeignete gefällte Kreide weist eine mittlere Korngröße (d 50%) von 0,6 µm auf, wobei 75% der Teilchen < 1 µm sind.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die

Kombination aus Talcum und calciniertem Kaolin mittels des Gußstreichverfahrens, das an sich für die Herstellung von hochglänzenden Papieren eingesetzt wird, auch ein Papier herstellbar ist, das die durch das Gußstreichverfahren entstehende hohe Glätte aufweist, jedoch zu Papieren führt, die über eine matte bzw. schwach glänzende Oberfläche verfügen. Eine weitere überraschende Wirkung ist darin zu sehen, daß trotz der Verwendung von Latex als Bindemittelkomponente ein Papier mit nur mäßig glänzender Oberfläche entsteht.

Glanzmessungen nach Lehmann wurden entsprechend DIN 54 502 durchgeführt.

Bei der Glanzmessung nach Gardener mit einem Winkel von 20° wurden max. 9% gemessen, während besonders matte Papiere nach der vorliegenden Erfindung bei ca. 1,1% liegen. Eine vergleichsweise durchgeführte Messung nach Lehmann führt bei einem Winkel von 45° zu Werten von 25% bzw. bei einem Winkel von 75° zu Werten von 20%, während besonders mattes Papier hier Werte von 7,0% (45°) und 5,0% (75°) ergibt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß sogar eine Zumischung von bis zu 20 Gew.-Teilen gefällter Kreide im Austausch gegen Talcum zu keinem wesentlich stärkeren Glanz der Beschichtung führt. Es wird jedoch bevorzugt, daß Pigmente, wie feingemahlene natürliche oder gefällte Kreide, Silikate des Calciums oder Aluminiums, Aluminiumhydroxid, Titanoxid oder Mischungen dieser Pigmente nur bis zu 10 Gew.-Teilen gegen das in der Beschichtung vorliegende Talcum ausgetauscht werden.

Außer den in Beschreibung und Patentansprüchen angegebenen Pigment- und Bindemittelkomponenten können in der Beschichtung ferner noch enthalten sein:

Dispergiermittel, Ablösemittel, wie die Stearate von Natrium und Calcium, Öle, insbesondere sulfonierte Rizinusöl, Nuancierungsfarbstoffe, Verdickungshilfsmittel, Entschäumer und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes, wobei diese Gußstreichhilfsmittel in einer Menge bis zu insgesamt 4 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, in der Beschichtung vorliegen.

Unter dem in den Patentansprüchen erwähnten Gußstreichverfahren ist die sogenannte "direkte Methode" zu verstehen, d. h. das Gußstreichverfahren, bei dem die mit dem egalisierten, aber noch nassen Strich versehene Warenbahn mit der beheizten Oberfläche eines Hochglanzzyinders in Kontakt gebracht wird. Die sogenannte "Rewet"-Methode und die Gelierungsmethode werden von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt.

Als Beschichtungsträger kommen Papiere mit einer Flächenmasse im Bereich von 40 bis 180 g/m² in Frage; sofern es sich dabei um vorgestrichene Papiere handelt, ist erfundungsgemäß ein Strichauftragsgewicht von 16 bis 25 g/m² vorgesehen. Ohne Vorstrich wird erfundungsgemäß die Beschichtung mit einer Flächenmasse von 18 bis 35 g/m² aufgetragen. Vorzugsweise sind die Beschichtungsträger jedoch lediglich mit einer Oberflächenleimung versehen.

Die Messung der Glätte erfolgt in geeigneter Weise mit dem Parker Print Surf-Versfahren nach ISO 87 91-4 unter Verwendung eines von der Fa. Lorenzen u. Wettre in Kista (Schweden) hergestellten Gerätes. Erfindungsgemäß hat sich ein Wert $\leq 2,0 \mu\text{m}$, insbesondere $< 1,6 \mu\text{m}$, als geeignet erwiesen.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben zu den Rezepturen in Beschreibung und Patentansprüchen auf Gew.-Teile (getrocknet).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

Eine wäbrige Aufschlämung aus 65 Gew.-Teilen Talcum und 35 Gew.-Teilen calciniertem Clay wird unter Zusatz von 0,13 Gew.-Teilen, bezogen auf Gesamt pigment, eines polycarbonsauren Salzes als Dispergiermittel hergestellt und dieser Mischung eine 20%ige Lösung eines Hydroxypropylstärkeethers mit einem Substitutionsgrad von 0,07 in einer Menge von 24 Gew.-Teilen (otro), 4 Gew.-Teile (otro) einer 20%igen Polyvinylalkohollösung und 12 Gew.-Teile (otro) eines 50%igen Butadienstyrolatex mit einer Glasübergangstemperatur von 45°C zugegeben. Nach Herstellung einer homogenen Mischung wird als Ablösemittel eine Calciumstearatdispersion zugegeben, wobei der Anteil des Calciumstearats, bezogen auf den Gesamt feststoffgehalt der Mischung, 0,8 Gew.-% beträgt. Die fertige Streichfarbe wird auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt. Der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt 46,3 Gew.-%.

Ein in der Masse geleimtes holzfreies Streichrohpapier mit einem Füllstoffgehalt von 8 Gew.-%, das mit einer Stärkepräparation versehen wurde und eine Flächenmasse von 54 g/m² aufweist, wird auf einer Gußstreicheinrichtung mit der vorstehend angegebenen Streichfarbe beschichtet, wobei 26 g/m² gerechnet als Trockengewichtsteile aufgetragen werden. Die Ablösung des getrockneten Papiers vom Hochglanzzyylinder erfolgt problemlos. Die Glanzmessung nach Gardener bei einem Winkel von 20 Grad ergibt einen Wert von 1,8%. Die Oberfläche hat einen Parker Print Surf-Wert von 1,33 µm.

Beispiel 2

Eine Streichfarbe entsprechend dem vorhergehenden Beispiel 1 wurde hergestellt, wobei jedoch der Polyvinylalkohol durch einen entsprechend höheren Anteil des in Beispiel 1 angegebenen Latex, also insgesamt 16 Gew.-Teile, ersetzt wurde. Im übrigen wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei die Auftragsmenge der Streichfarbe auf das in Beispiel 1 angegebene Streichrohpapier 26 g/m² betrug. Es wurde ein Glanzwert von 2,3% und ein Parker Print Surf-Wert von 1,34 gemessen.

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 wurde eine Streichfarbe hergestellt, bei der jedoch die Pigmentmischung aus 82 Gew.-Teilen Talcum und 18 Gew.-Teilen calciniertem Kaolin besteht.

Entsprechend Beispiel 1 wurde die Streichfarbe auf das in Beispiel 1 angegebene Streichrohpapier aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug 27 g/m². Es wurde ein Glanzwert von 8,4% und ein Parker Print Surf-Wert von 1,29 gemessen.

Beispiel 4

Es wird ein Papier entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei die Streichfarbe jedoch statt 65 Gew.-Teilen Talcum nur 45 Gew.-Teile Talcum und zusätzlich 20 Gew.-Teile gefällte Kreide als Pigmentkomponente enthält. Das Auftragsgewicht betrug 25 g/m². Es wurde ein Glanzwert von 8,9% und ein Parker Print Surf-Wert von 1,35 gemessen.

Patentansprüche

1. Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgebrachten Beschichtung, die aus einer Talcum enthaltenden Pigmentmischung, Latex, Stärkeether sowie in

an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist, wobei die Beschichtung durch die Kombination der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

die Pigmentmischung enthält 15 bis 50 Gew.-Teile calciniertes Kaolin und 50 bis 85 Gew.-Teile Talcum, wobei sich die Pigmentkomponenten auf 100 Gew.-Teile ergänzen;

die Beschichtung enthält als Bindemittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment:

7 bis 20 Gew.-Teile Latex mit einer Glasübergangstemperatur > 18°C und 11 bis 30 Gew.-Teile Stärkeether.

2. Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zusätzlich bis zu 6 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol und/oder Carboxymethylzellulose enthält.

3. Papier nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Pigmentmischung bis zu 20 Gew.-Teile Talcum ausgetauscht sind durch: feingemahlene natürliche Kreide, gefällte Kreide, ein gefülltes Silikat des Calciums oder Aluminiums, Aluminiumhydroxid, Titandioxid oder eine Mischung dieser Pigmente, wobei sich alle Pigmentkomponenten zu insgesamt 100 Gew.-Teilen ergänzen.

4. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente calciniertes Kaolin, feingemahlene natürliche Kreide, gefällte Kreide, gefüllte Silikate des Calciums oder Aluminiums, Aluminiumhydroxid, Titandioxid zumindest zu 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Korngröße < 2 µm bestehen.

5. Papier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente calciniertes Kaolin, feingemahlene natürliche Kreide, gefällte Kreide, gefüllte Silikate des Calciums oder Aluminiums, Aluminiumhydroxid, Titandioxid zu > 86 bis 90 Gew.-% aus Teilchen mit einer Korngröße < 2 µm bestehen.

6. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stärkeether ein Hydroxypropylstärkeether ist.

7. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxypropylstärkeether einen Substitutionsgrad von < 0,2 aufweist.

8. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxypropylstärkeether einen Substitutionsgrad von 0,04 bis 0,12 aufweist.

9. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Latex ein carboxylgruppenhaltiger Butadien-Styrol-Latex, ein Mischpolymerisat von Acrylsäureestern oder eine Mischung dieser beiden Latextypen ist.

10. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Latex eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 60°C aufweist.

11. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zusätzlich bis zu 3,5 Gew.-Teile eines oder mehrerer Vernetzungshilfsmittel aus der Gruppe:

Polyaminepichlorhydhrinharz, Polyamidepichlorhydhrinharz oder Epoxidharz enthält.

12. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf eine oberflächenpräparierte und/oder vorgestrichene und durch Satinage geglättete Papierbahn aufgetragen ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines gußgestrichenen Papiers nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem zur Ausbildung einer Beschichtung eine Zusammensetzung auf eine Papierbahn aufgebracht, egalisiert und

mit einem beheizten Hochglanzzyylinder unter gleichzeitiger Trocknung zur Ausbildung eines hochglatten Striches kontaktiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine Pigmentmischung umfaßt, die 15 bis 50 Gew.-Teile calciniertes Kaolin und 50 bis 85 Gew.-Teile Talcum enthält;

die Zusammensetzung als Bindemittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, 7 bis 20 Gew.-Teile Latex mit einer Glasübergangstemperatur > 18°C und 11 bis 30 Gew.-Teile Stärkeether enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Hochglanzzyinders im Bereich von 75°C bis < 100°C gehalten wird.

15. Verwendung eines gußgestrichenen Papiers nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Aufzeichnungsempfangsblatt bei Thermotransferdruckverfahren.

16. Verwendung eines gußgestrichenen Papiers nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Bedrucken mit ölhaltigen, wäßrigen oder wasserverdünnbaren Offset- oder Flexodruckfarben.